

DOCKET NO.: 267411US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Christian WULFF, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04330

INTERNATIONAL FILING DATE: April 25, 2003

FOR: ALKOXYLATES WITH LOW RESIDUAL ALCOHOL CONTENT

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

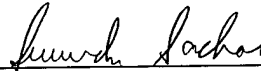
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 43 365.8	18 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04330. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

REC'D 12 JUN 2003	
WIPO	PCT

Aktenzeichen: 102 43 365.8

Anmeldetag: 18. September 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Alkoxylate mit niedrigem Restalkohol-Gehalt

IPC: C 11 D, A 61 K, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Wahner

A 9161
06/00
EDV-L

Best Available Copy

BASF Aktiengesellschaft

18. September 2002
B02/0681 IB/RI/SKö

5

Alkoxylate mit niedrigem Restalkohol-Gehalt

15

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen mindestens enthaltend ein Alkoxyolat der allgemeinen Formel $RO(A)_n(B)_mH$, Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen, insbesondere in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen als Katalysator, sowie deren Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel für harte Oberflächen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung derartiger Zusammensetzungen in Waschmitteln und

20

Verfahren zur Alkoxylierung von aliphatischen Alkoholen sowie die erhaltenen Alkoxylate sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

25

Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

30

WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxylaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden

ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxylaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

US 2,508,036 betrifft die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxylaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können.

Die DE 102 18 754.1 sowie die DE 102 18 753.3 betreffen die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemischen, insbesondere Alkanolethoxylat-Gemische, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die DE 102 18 752.5 beschreibt ebenfalls Alkoxylat-Gemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxylat-Gemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

Insbesondere bei der Ethoxylierung von Alkoholen tritt das Problem auf, dass die Alkohole nicht vollständig abreagieren. Dies führt zu einem hohen Gehalt an Restalkohol in den erhaltenen Alkoxylierungsprodukten. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die

erfindungsgemäß eingesetzten Alkohol-Gemische haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxylate weisen oftmals einen Eigengeruch auf, der für viele Anwendungen störend ist. Weiterhin sind eine verbesserte Netzung auf harten
 5 Oberflächen, verbessertes Emulgierverhalten und eine niedrigere CMC (Critical Micell Concentration) wünschenswert.

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Zusammensetzungen bereitzustellen, die wenig Restalkohol aufweisen.

10

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Zusammensetzungen, mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel I:



15

in der

- R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen ist,
- A Propylenoxy ist,
- B Ethylenoxy oder ein Gemisch aus Ethylenoxy und Propylenoxy ist,
- n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$ ist,
- 20 - m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$ ist,

wobei wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$ ist,

25 mit der Maßgabe, dass für R Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ aus

70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und
 1 bis 30 Gew.-% eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ und/oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat,

30 ausgenommen sind.

In der allgemeinen Formel I bezeichnen n und m einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt über alle Moleküle ergibt. Daher können n und m auch von ganzzahligen Werten abweichen.

- 5 Propylenoxy steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$. Ethylenoxy steht für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

10 In dem in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens enthaltenen Alkoxyolat der allgemeinen Formel I ist an den Rest RO Propylenoxid ringöffnend gebunden. n gibt die Anzahl der Propylenoxidgruppen an und ist eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$, beispielsweise $0 < n \leq 2$, bevorzugt $0 < n \leq 1,5$, besonders bevorzugt $0 < n \leq 1,2$, insbesondere $0 < n < 1$. Wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, ist n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$.

- 15 An die Propylenoxidgruppe ist Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid gebunden. m steht für die Anzahl der Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen und ist eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$, bevorzugt $1 \leq m \leq 18$, insbesondere $2 \leq m \leq 14$, beispielsweise $2,5 \leq m \leq 14$ oder $3 \leq m \leq 8$.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher Zusammensetzungen, wobei m eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 14 ist.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen einen niedrigen Gehalt an Restalkohol auf. Überraschend ist, dass der Restalkoholgehalt bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die eine definierte Menge Propylenoxid und anschließend Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid aufweisen, niedriger ist, als theoretisch zu erwarten wäre. Aus Restalkoholgehalten von Produkten, die nur Propylenoxid oder nur Ethylenoxid enthalten, kann ein Erwartungswert ermittelt werden, der höher ist, als der tatsächlich für die Copolymerisate bestimmte Restalkoholgehalt.

30

Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Alkoxylate erfordern zum Absenken des Restalkohol-Gehaltes nur einen direkt an den Alkohol gebundenen

Propylenoxid(PO)-Block von sehr kurzer Länge. Dies ist insbesondere deshalb sehr vorteilhaft, weil die biologische Abbaubarkeit des Produktes bei Verlängerung des PO-Blocks sinkt. Derartige Alkoxyate ermöglichen somit maximale Freiheitsgrade bei der Wahl der Länge des PO-Blockes, wobei die Länge nach unten durch den steigenden Restalkoholgehalt und nach oben durch die Verschlechterung der biologischen Abbaubarkeit begrenzt ist. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn auf den PO-Block nur ein kurzer Ethylenoxid Block folgt.

In den in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Alkoxyaten können an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vorliegen. Haben n und m einen Wert von mehr als 1, so liegen die entsprechenden Alkoxyreste vorzugsweise in Blockform vor. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden. Besonders bevorzugt wird zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt.

In einer vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung also Zusammensetzungen, wobei B Ethylenoxy ist.

Der Alkylrest R ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, ausgenommen Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2$ - aus

70 bis 99 Gew.-%	eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat und
1 bis 30 Gew.-%	eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

Insbesondere ist R ein Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen, bevorzugt 10 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise Propylheptyl.

Erfindungsgemäß geeignete Alkylreste R leiten sich beispielsweise von den Alkoholen Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, 2-Butyloctanol, iso-Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt
5 iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder von Gemischen aus C13- bis C15-Alkoholen ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Zusammensetzungen, wobei R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2$ - ist.

10

Beispielsweise kann es sich bei den erfindungsgemäß als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen um Guerbet-Alkohole handeln, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol, Butyloctanol. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei die Starterverbindung ein Guerbet-
15 Alkohol ist.

Bei den als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen kann es sich erfindungsgemäß auch um Gemische verschiedener Isomere handeln.

20

Weiterhin sind auch sekundäre Alkohole oder Gemische geeignet. Diese können beispielsweise erhältlich sein durch die Addition von Ketonen an Aldehyde mit nachfolgender Hydrierung wie in der DE 100 35 617.6 beschrieben. Bevorzugt sind dabei Methylketone wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon. Geeignet sind auch Paraffin-Oxidationsprodukte, die zum Beispiel durch Bashkirov-Oxidation entstehen.

25

Hier sind Produkte aus C₁₁- bis C₁₆-Paraffin-Gemischen, besonders Produkte aus C₁₂₋₁₄-Paraffin-Gemischen, bevorzugt. Geeignete Alkohole sind auch z. B. sekundäre Alkohole, die man durch Addition von Wasser an Olefine oder durch radikalische oder sonstige Oxidation von Olefinen erhält.

30

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise Doppelmetallcyanid-Verbindungen als Katalysator eingesetzt werden. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können einen Restmetallgehalt von größer als 0

und weniger als 50 ppm Zink (d.h. mg Metall pro kg Produkt), insbesondere größer als 0 und weniger als 25 ppm Zink oder bevorzugt größer als 0 und weniger als 15 ppm Zink und größer als 0 und weniger als 25 ppm Cobalt, insbesondere größer als 0 und weniger als 15 ppm Cobalt oder bevorzugt größer als 0 und weniger als 7 ppm Cobalt aufweisen.

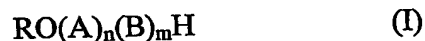
5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform Zusammensetzungen, deren Gehalt an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm ist oder deren Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist oder deren Gehalt an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm und deren Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist.

10

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel I durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit Propylenoxid und Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen:

15



in der

- R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen ist,
- A Propylenoxy ist,
- B Ethylenoxy oder ein Gemisch aus Ethylenoxy und Propylenoxy ist,
- n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$ ist,
- m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$ ist,

20

wobei wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$,

25

mit der Maßgabe, dass für R Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ aus

30

70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und
1 bis 30 Gew.-% eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ und/oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat,

ausgenommen sind.

Als Alkohol ROH können in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere monofunktionelle Alkohole mit 6 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, bevorzugt Alkohole mit 8 bis 15 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise Tridekanol oder Propylheptanol.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind also insbesondere Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, 2-Butyloctanol, iso-Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder Gemische aus C13- bis C15-Alkoholen. Geeignet sind darüberhinaus auch die weiteren vorstehend genannten Alkohole.

Durch die erfindungsgemäß bevorzugt zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxylaten vermindert werden, da Propylenoxid gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxid vorzugsweise mit Ethoxylaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxid zur Umsetzung mit den Alkanolen sowohl eine breite Homologenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dieser Effekt bereits bei der Verwendung von geringen Mengen an Propylenoxid auftritt, also erfindungsgemäß weniger als 1,5 Äquivalente, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, insbesondere weniger als 1,2 Äquivalente, besonders bevorzugt weniger als 1 Äquivalent.

Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis 240°C, vorzugsweise von 110 bis 190°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßen Alkanolgemisch und Katalysator unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden

Dampfdruck des Alkylenoxidgegemisches oder einem höheren Druck zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit einem Inertgas (beispielsweise Edelgase, Stickstoff, CO₂) bis zu 99,9% verdünnt werden. Dadurch wird insbesondere im Fall des Ethylenoxids eine zusätzliche Sicherheit gegen den Gasphasenzerfall dieses Alkylenoxids gegeben, wobei bei dieser Ausführungsform auch ein weiteres Alkylenoxid, beispielösweise Propylenoxid, als Inertgas im Sinne der Erfindung verwendet werden kann.

Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind vorstehend und in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984 beschrieben. In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß werden die Alkohole zunächst mit einer geeigneten Menge an Propylenoxid und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxid umgesetzt. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

Die Länge der Polyetherketten ($n + m$) schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der sich im Wesentlichen aus der Zusatzmenge und den stöchiometrischen Werten ergibt. Je nach eingesetztem Katalysator erhält man unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen. Produkte mit einer engen Molekulargewichtsverteilung weisen beispielsweise häufig eine gute Löslichkeit auf.

Beispielsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalialkoholats, Alkalihydroxids, Erdalkalioxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R²-OH, zugesetzt werden. (Vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren wie zum Beispiel AlCl_3 oder BF_3 Dietherat, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{SbCl}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Hydrotalcit (Vgl. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). Geeignet als Katalysator sind auch

5 Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

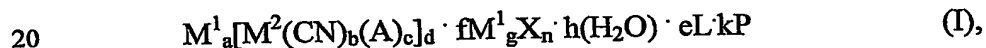
In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt. Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur

10 Herstellung von Zusammensetzungen, wobei die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (DMC-Verbindung) als Katalysator erfolgt.

Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden.

15

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE 10117273.7 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:



in der

25 - M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,

30

- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,

- 11 -

- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und

Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

5 Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

10 Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

15 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner
20 bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen
25 organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der
30 PCT/EP01/01893 beschrieben.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f, e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können
5 entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-
10 Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator
15 verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.
20

Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.
25

Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders
30

bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder 35 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen eine gute Netzung auf harten Oberflächen. Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann
5 beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen
10 Zusammensetzung oder einer nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzung als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen, insbesondere die Verwendung in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen,
15 Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

Aus dem verbesserten Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen
20 folgt eine bessere Performance bei insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen
25 können damit auch als Solubilisatoren eingesetzt werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nicht-ionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen
30 Netzmitteln.

Ferner dienen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

- Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na- oder K-Dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im

Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.

10 - Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.

15 - Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.

- Lederentfettungsmittel.

20 - Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisierungsmittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.

- Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.

25 - Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.

- Lebensmittelindustrie.

- Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.

30 - Fermentation.

- Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.
- 5 - Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.

10 Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s.o., beispielhaft beschrieben.

15

Allgemein können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung oder eine Zusammensetzung hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Zusammensetzungen.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich insbesondere durch einen geringen Restalkoholgehalt aus, der zu Geruchsbelästigung führen kann, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorteilhaft geeignet sind.

BASF Aktiengesellschaft

18. September 2002
B02/0681 IB/RI/SKo**Patentansprüche**

5

1. Zusammensetzung, mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel I:



10

in der

- R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen ist,
- A Propylenoxy ist,
- B Ethylenoxy oder ein Gemisch aus Ethylenoxy und Propylenoxy ist,
- n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$ ist,
- m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$ ist,

15

wobei wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2$ - ist, n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$ ist,

20

mit der Maßgabe, dass für R Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2$ - aus

70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und

1 bis 30 Gew.-% eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ und/oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat,

25

ausgenommen sind.

30

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Rest R von einem Guerbet-Alkohol ableitet.
3. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2$ - ist.

4. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass B Ethylenoxy ist.
5. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass m eine ganze oder gebrochen Zahl von 2 bis 14 ist.
6. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Zusammensetzung an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm ist oder der Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist oder der Gehalt an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm und der Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel I durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit Propylenoxid und Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen:



in der

- R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen ist,
- A Propylenoxy ist,
- B Ethylenoxy oder ein Gemisch aus Ethylenoxy und Propylenoxy ist,
- n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$ ist,
- m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$ ist,

wobei wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$ ist,

mit der Maßgabe, dass für R Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ aus

70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und

- 3 -

1 bis 30 Gew.-% eines Rests R₂, in dem C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat,

ausgenommen sind.

5

8. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator erfolgt.

10

9. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einer Zusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.

15

10. Verwendung nach Anspruch 8 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

20

11. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eine Zusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8.

BASF Aktiengesellschaft

18. September 2002
B02/0681 IB/RI/SKo**Zusammenfassung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel $RO(A)_n(B)_mH$, Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen, insbesondere in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen als Katalysator, sowie deren Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel für harte Oberflächen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung derartiger Zusammensetzungen in Waschmitteln und Tensidformulierungen.